

Pyrethrinoid-based insecticide formulations and use thereof

Publication number: BE1002598

Publication date: 1991-04-09

Inventor:

Applicant: BIOLISSA S C

Classification:

- international: **A01N25/02; A01N53/00; A01N25/02; A01N53/00;**
(IPC1-7): A01N; C07C

- European: A01N25/02; A01N53/00

Application number: BE19880001315 19881122

Priority number(s): BE19880001315 19881122

[Report a data error here](#)

Abstract of **BE1002598**

Emulsifiable pyrethrinoid concentrate with a carrier composed of one or more terpene essential oils with the addition of emulsifying agents and surfactants.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

ROYAUME DE BELGIQUE



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1002598A6

NUMERO DE DEPOT : 8801315

Classif. Internat.: A01N C07C

Date de délivrance : 09 Avril 1991

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 22 Novembre 1988 à 10h35
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:


ARTICLE 1.- Il est délivré à : BIOLISSA S.C.
rue de l'industrie 17, 1400 NIVELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : VAN MALDEREN Michel, OFFICE VAN MALDEREN, Avenue
J.-S. Bach, 22 bte 43 - B-1080 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : COMPOSITIONS INSECTICIDES A BASE DE PYRETHRINOIDES ET LEUR
UTILISATION.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité
de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 09 Avril 1991
PAR DELEGATION SPECIALE :


MARC L
Directeur.

5

10

COMPOSITIONS INSECTICIDES A BASE DE PYRETHRINOÏDES ET
LEUR UTILISATION

Objet de l'invention

La présente invention porte sur des compositions
15 insecticides améliorées à base de composés de synthèse ou
insecticides du type des pyréthri-noïdes se présentant sous
une forme concentrée émulsifiable par dilution à l'aide
d'eau.

Elle concerne également l'utilisation à titre
20 d'insecticide de telles compositions, pour la protection
des végétaux et des animaux et des humains.

Résumé de l'état de la technique

L'utilisation de la pyréthrine en tant qu'insec-
ticide d'origine naturelle est bien connue. Le produit est
25 généralement obtenu par extraction, à l'aide d'hydrocarbu-
res du type kérozène du pyrèthre (fleur vivace voisine du
chrysanthème).

On a également préparé par synthèse partielle ou
totale des composés voisins de la pyréthrine appartenant à
30 la classe des pyréthri-noïdes (cette classe incluant la
pyréthrine elle-même).

Ces composés sont disponibles dans le commerce,
généralement en solution concentrée dans des solvants
aromatiques.

35 A titre d'exemple, on vend et utilise actuelle-
ment sous des dénominations commerciales diverses des
composés de biphénate sous forme d'une solution à 100 g/l
dans le xylène ou la deltaméthrine sous forme d'une

solution à 25 g/l dans le cyclohexanone. Ces composés sont actuellement les plus utilisés à cause de leur efficacité et sont de préférence ceux utilisés également dans le cadre de la présente invention.

5 Buts visés par l'invention

Bien que les pyréthrinoides constituent des insecticides relativement peu toxiques pour les humains et les animaux à sang chaud et trouvent par conséquent des applications ménagères dans les habitations, il convient
10 de ne pas sous-estimer leur toxicité lorsqu'ils sont utilisés à doses efficaces pour le traitement des cultures, en particulier lorsqu'ils sont mis en oeuvre par du personnel non protégé, et ceci tout particulièrement lors d'une application par la technique ULV (ultra low volume = vo-
15 lume ultra faible).

Le but essentiel visé par l'invention est de marier les exigences suivantes en offrant une forme nouvelle de composition d'un agent insecticide:

- réduction de la toxicité immédiate pour le personnel
20 chargé de l'application, pour les animaux d'élevage, pour l'environnement et pour l'utilisateur des produits traités, même s'il consomme les produits très peu de temps après leur traitement;
- accroissement par un agent non-toxique de l'efficacité
25 de protection du traitement, ce qui permet de réduire pour une efficacité égale, la dose de pyréthrinoides à mettre en oeuvre;
- plus grand spectre d'activité insecticide;
- meilleure pénétration du principe actif;
- 30 - stabilisation du mélange concentré dans l'eau;
- amélioration de la rémanence du produit pour l'action insecticide;
- meilleure biodégradabilité dans le sol du produit sous l'action des bactéries afin d'éviter une accumulation de
35 produits toxiques;
- amélioration des propriétés d'adhérence du principe actif aux végétaux et/ou aux insectes s'attaquant à ces végétaux.

3

Eléments caractéristiques de l'invention

Le principe général sur lequel repose l'invention consiste en l'association sous forme d'un concentré émulsifiable de pyréthrinaïde avec un support (carrier)
5 constitué d'une ou plusieurs huiles essentielles terpénées avec adjonction d'agents émulsifiants et surfactants.

Exprimé par rapport au principe actif principal pyréthrinaïde (à l'état pur et sec), le rapport respectif du support et de l'agent surfactant peut varier dans de
10 larges limites en fonction du type d'application envisagée. De préférence cependant des proportions respectives suivantes seront avantageusement mises en oeuvre (parties en poids):

- pyréthrinaïde: 1 partie
- 15 - huiles essentielles terpénées: 20 à 800 parties
- agents émulsifiants et surfactants: 4 à 10 parties.

Parmi les huiles essentielles, la préférence est accordée au terpinéol et ses dérivés, tout particulièrement l'isomère ou un composé à haute teneur (minimum 55
20 à 60%) en isomère (CAS: (a) 98-55-3 ou Merck Index 8996).

L'agent émulsifiant est destiné d'une part à obtenir une composition émulsifiable, en particulier pour fournir une émulsion stable pendant un minimum de 48 heures.
25 L'agent surfactant d'autre part assure une meilleure pénétration du principe actif sur les sujets traités. Si un produit présente à la fois des propriétés émulsifiante et surfactante, il peut bien entendu être utilisé seul dans le cadre de l'invention.

30 Conviennent tout particulièrement dans le cadre de l'invention des dérivés arylalkylsulfonates (sous forme acide ou de sels de calcium, sodium, etc) ou encore des non-ioniques, ou des mélanges d'anioniques avec des non-ioniques. Egalement les dérivés (polyoxyéthylénés)
35 peuvent convenir.

Les compositions de l'invention peuvent de plus contenir des composés bien connus dans la technique et qualifié de "synergisants". Ces composés sont réputés

4

accroître l'effet insecticide d'un composé actif et ils peuvent en principe tous trouver une application dans les compositions de l'invention, soit seul, soit en mélange.

Ils sont utilisés à raison de 3 à 10 parties en 5 poids pour 1 partie en poids de pyréthrinoïde en complément aux autres constituants du mélange mentionné ci-dessus.

A titre d'illustration des composés utilisables comme "synergisant" on peut citer à titre d'exemple non-
10 limitatif les composés suivants du Merck. Index: 2855, 7351, 7756, 8308, 8309, 8310, 8847. Ces composés sont de différentes natures et sont connus soit sous un nom générique, soit un nom de nomenclature chimique ou soit sous un nom commercial. Il s'agit par exemple du pipéronyl-buto-
15 xyde, de l'huile de sésame, du Sésamex, de la sésamine, de dérivés du type sulfoxyde d'alkyle (méthyle, éthyle, etc..).

Les compositions de l'invention peuvent de plus contenir à titre complémentaire d'autres adjuvants facilitant la mise en oeuvre, améliorant leur stabilité et leurs caractéristiques de stockage ou accroissant par une activité complémentaire l'efficacité du produit pyréthrinoïde. A titre d'illustration de tels composés, on peut citer (la teneur étant exprimée à titre d'illustration non limitative en pourcentage en poids par rapport à 100 parties
25 d'une des compositions de constituants principaux précitées):

Un agent d'adhérence (agent collant) et/ou agent humidifiant (en particulier pour des applications tropicales ou sub-tropicales en zones sèches) à raison d'environ
30 1 à 3%. Le propylèneglycol ou d'autres composés glycoliques convient tout particulièrement à cet effet, de même que les dérivés cellulosiques, les dérivés de la lécitine ou un mélange de composés précités.

35 Un agent mutagène tel que le triflubenzurone qui modifie le métabolisme de la formation chitine chez les insectes. Il en résulte que l'insecte ne forme plus qu'une cuticule imparfaite. Bien entendu, cet adjuvant n'est à

5

envisager que pour des cas d'application pour se protéger d'insectes adultes et il n'a pas d'efficacité sur les larves. Il est utilisé à raison de 0,5 à 4%

Un agent mouillant ou solvant (co-solvant)
5 peut être également utile pour la formulation, par exemple la cyclohexanone à raison de 2 à 10%.

La mise en oeuvre de la composition émulsifiable selon l'invention peut se faire par dilution dans l'eau à raison de 0,5 à 1% de la composition active ou sous forme
10 plus concentrée en cas d'application ULV.

Illustration de la mise en oeuvre de l'insecticide

Une liste des pyréthrénoïdes convenant pour l'invention figure dans le tableau I ci-après à titre d'illustration.

15

Noms	Dose Tox mg/kg	Dose d'application lb/acre	ORIGINE
Fenvalerate	451	.05 -.2	Sumitomo
Permethrin	450	.05 -.2	NRDC.FMC
Cypermethrine	200	.02 -.075	ICI-FMC
			CIBA-SUMI
20 Deltamethrine	128	7.5 - 25 g/ha	ROUSSEL
Fenpropathrine	54	50 -500 ppm	SUMI-SHEL
Fluvalinate	261	.025-.01	ZOECON
Flucythrinate	67	.025-.08	AMER.CYAN
Cyfluthrine	500	.0125-.05	BAYER
Alpha Methrine	79	5 -30 g/ha	SHELL
Tralomethrine	1070	.013-.024	ROUSSEL
25 Cycloprothrine	5000	.01 -.2	CSIRO
Karate	56	5 - 30 g/ha	ICI
Biphenate	55	.004-.2	FMC
Kadethrin	142	spray	R.V.
Resmethrin	2500	spray	NRDC
Tetramethrin	4640	spray	SUMI
Phenothrein	10000	.004-.016	SUMI
30 Allethrin	310	.5	ROUSSEL
Pyrethrine	200	.5	ROUSSEL
Rotenone	132	.5-2	PRENTISS

Il convient de noter que l'adjonction d'autres constituants actifs en plus de ceux cités relève également de l'invention. C'est ainsi que des extraits huileux ou
35 résineux de végétaux en général ou encore certains résidus de la production de savons d'acides gras et qui peuvent être généralement disponibles en grandes quantités à des prix très faibles relèvent également de l'invention. Ces

produits concurrents notamment, en plus de leur action insecticide propre, à une meilleure photostabilité des pyréthrinoïdes dans la composition après son application. D'autres agents filtrants aux UV A ou B peuvent également être utilisés.

Exemples illustratifs

A titre d'illustration sans caractère limitatif de l'invention, l'exemple qui suit est une formule typique d'une composition concentrée convenant pour la mise en oeuvre de l'invention. Les proportions sont exprimées en parties en poids sauf indication contraire.

Exemple 1

Par litre de produit concentré:

pyréthrinoïde	:	1,80 g	
15 huiles essentielles	:	836 g	d'huiles essentielles terpenées
piperonyl butoxide	:	9 g	
émulsifiant	:	50 g	
20 mouillant	:	80 g	dérivé polyoxyéthylénique d'huile de ricin.

En vue d'illustrer les propriétés des compositions de l'invention, l'exemple qui suit et qui regroupe trois essais à des doses différentes sur quatre insectes différents seront données.

25 Exemple 2: Toxicité par contact de la composition de l'exemple 1 sur trois espèces de coléoptères ravageurs des grains entreposés.

1. Insectes testés

- Sitophilus oryzae (col. Curculionidae)
- 30 - Rhizopertha dominica (col. Bostrychidae)
- Prostephanus truncatus (col. Bostrychidae)
- Tribolium cataneum (col. Tenebrionidae).

2. Techniques utilisées: mise en contact de 20 adultes des espèces précitées sur du papier filtre imbibé de la composition de l'invention à différentes concentrations pendant 24 h.

3. Importance de la mortalité⁷

	Insectes	Doses de produit selon l'exemple 1		
		1%	0,5%	0,25%
5	Rhizopertha dominica	100%	100%	100%
	Sitophilus oryzae	100%	100%	100%
	Prostephanus truncatus	100%	100%	100%
	Tribolium cataneum	100%	100%	100%

4. Le produit de l'invention a donc de bonnes propriétés insecticides à l'égard de ces insectes des denrées.

10 On notera également que la composition de l'invention reste active pour des dilutions très élevées, nettement supérieures à celles recommandées pour d'autres insecticides (1%) cependant intrinsèquement plus nocifs pour les humains et les animaux.

15 La plus faible toxicité de la composition de l'invention liée à sa bonne efficacité insecticide à faible dilution constitue donc un avantage majeur de celle-ci.

Les composés de l'invention peuvent être mis en oeuvre à l'état dilué dans l'eau de préférence à raison de 20 0,5 à 1% ou à des doses inférieures mais également sous une forme très faiblement diluée pour une utilisation en "U.L.V."

Leur application sur les sujets à traiter s'effectue par toutes les techniques adéquates, par exemple 25 par pulvérisation à l'état dilué ou très faiblement dilué.

La préparation de la composition selon l'exemple 1 ou d'une composition similaire s'effectue avantageusement de la manière suivante:

30 Exemple 3

- mélanger au préalable la matière active en solution avec son nième volume d'huile(s) essentielle(s) (mélange A);
- mélanger les agents émulsifiants et surfactants avec le solvant complémentaire (mélange B);
- 35 - mélanger le(s) synergisant(s) avec le restant des huiles essentielles (mélange C);
- ajouter l'agent d'adhérence au mélange B;
- ajouter l'agent mutagène en solution au mélange A;

- 8
- mélanger modérément A + B + C pendant 5 minutes.
 - opérer à une température située entre 20° et 25° C;
 - le produit final doit être limpide, de teinte jaune-brun;
- 5 - viscosité: 0,950 à 0,960 à 20°C.

10

15

20

25

30

35

REVENDECATIONS

1. Concentré émulsifiable de pyréthrinolde avec un support (carrier) constitué d'une ou plusieurs huiles essentielles terpénées avec adjonction d'agents émulsifiants et surfactants.

2. Concentré émulsifiable selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il contient, exprimé par rapport au principe actif principal pyréthrinolde (à l'état pur et sec), le support et l'agent surfactant dans les proportions suivantes

- pyréthrinolde: 1 partie
- huiles essentielles terpénées: 20 à 800 parties
- agents émulsifiants et surfactants: 4 à 10 parties.

3. Concentré émulsifiable selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'on utilise comme huiles essentielles, le terpinéol et ses dérivés, tout particulièrement l'isomère ou un composé à haute teneur (minimum 55 à 60%) en isomère.

4. Concentré émulsifiable selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'agent émulsifiant et surfactant sont constitués par des dérivés arylalkylsulfonate (sous forme acide ou de sels de calcium, sodium etc.) ou par dérivés d'acides gras polyoxyéthylénés ou encore par des non-ioniques, ou par des mélanges d'anioniques avec des non-ioniques.

5. Concentré émulsifiable selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que les compositions contiennent un ou plusieurs composés "synergisants".

6. Concentré émulsifiable selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que les "synergisants" sont utilisés à raison de 3 à 10 parties en poids pour 1 partie en poids du pyréthrinolde, en complément aux autres constituants du mélange.

7. Concentré émulsifiable selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'elle contient un agent d'adhérence et/ou un agent humidifiant à raison d'environ 1 à 3%, en particulier le propylène-

10
glycol ou un autre composé glycolique ou un dérivé cellu-
losique, un dérivé de lécithine, éventuellement en mé-
lange entre-eux.

5 8. Composition émulsifiable selon l'une quelcon-
que des revendications 1 à 7 caractérisée en ce qu'elle
contient un agent mutagène.

10 9. Composition émulsifiable selon l'une quelcon-
que des revendications 1 à 8 caractérisée en ce qu'elle
contient un agent mouillant ou un solvant (co-solvant)
tel que la cyclohexanone.

15 10. Utilisation à titre d'insecticide des compo-
sitions émulsifiables selon l'une quelconque des revendi-
cations 1 à 10 à l'état dilué par l'eau à raison de 0,5
à 1% ou sous forme concentrée ou très faiblement diluée
pour une utilisation dite ULV.

20

25

30

35